

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No.58-12577

Publication Date: March 9, 1983

Application No.: 49-146673

Application Date: December 20, 1974

TITLE: PHOTOPOLYMERIZABLE COPYING MATERIAL

Applicant: Hoechst Aktiengesellschaft, Germany

Abstract:

The invention relates to a photopolymerizable copying material comprising at least one polymerizable compound, at least one photo-initiator, and at least one copolymer of (A) an unsaturated carboxylic acid, (B) an alkyl methacrylate with at least 4 carbon atoms in the alkyl group, and (C) at least one additional monomer which is capable of copolymerization with monomers (A) and (B), the homopolymer of said additional monomer having a glass transition temperature of at least 80°C.

## ⑫特許公報(B2)

昭58-12577

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和58年(1983)3月9日

G 03 C 1/68

8205-2H

C 08 L 33/06

7308-4J

発明の数 1

G 03 F 7/02

7267-2H

(全10頁)

1

2

⑯光重合可能な複写材料

⑰特 願 昭49-146673

⑱出 願 昭49(1974)12月20日

⑲公 開 昭50-96305

⑳昭50(1975)7月31日

優先権主張 ㉑1973年12月21日㉒西ドイツ(D  
E)㉓P 2363806.4㉔発 明 者 ライムント・ヨーゼフ・ファウス  
トドイツ連邦共和国ヴュースバーデ  
ン・ビープリツヒ・アードルフス  
ブラツツ5㉕発 明 者 クルト・ヴァルター・クリュツブ  
フェルドイツ連邦共和国ヴュースバーデ  
ン・ゾンネンベルク・ドライスピ  
ツツ・シュトラッセ2アー㉖出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャ  
フトドイツ連邦共和国フランクフルト  
／メイン80

㉗復 代理人 弁理士 矢野敏雄

㉘特許請求の範囲

1 主成分として重合可能なアクリル酸エステル  
又はメタクリル酸エステル少なくとも1種、光学反  
応開始剤少なくとも1種及び(A)不飽和カルボン酸、  
(B)アルキル基中の炭素原子数少なくとも4個を有  
するメタクリル酸アルキル及び(C)少なくとももう

30 1種のモノマーからの共重合体少なくとも1種を  
含有する光重合可能な複写材料において、前記共  
重合体は、もう1種のモノマー成分として、モノ  
マー(A)及び(B)と共重合可能で、そのホモポリマー  
が低くとも80℃のガラス化温度を有する、スチ  
35 ロール、置換されたスチロール、ビニルナフタリ  
ン、置換されたビニルナフタリン、ビニルヘテロ

環化合物、ビニルシクロアルカン、アクリルアミ  
ド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルア  
ミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メ  
タクリル酸アリアル又はメタクリル酸アルキルよ  
5 り選択された化合物(C)を有していることを特徴と  
する、光重合可能な複写材料。

発明の詳細な説明

本発明は、液状で又は固体層として担体上に存  
在し、主成分として少なくとも1種の光重合可能  
10 の不飽和化合物、少なくとも1種の光学反応開始  
剤及び少なくとも1種の結合剤-共重合体(これ  
は、少なくとも3種の異なるモノマー構成員から  
構成されていて、アルカリ水中で溶けるか又は少  
なくとも膨潤しうる)を含有する新規の光重合可  
15 能な複写材料に関する。

例えば印刷版を光学的に製造するレプログラフ  
イで役に立つ光合可能な複写材料又は複写材は、  
これが主として水溶液殊にアルカリ水溶液を用い  
て現像でき、従つて空気も廃水も心配せずに、現  
20 像剤としての有機溶剤とは反対に、環境汚染の規  
定に合うので有利である。

現像剤水溶液もしくは同アルカリ性水溶液は、  
更に、有機溶剤に比べて、更に低価格、非危険性、  
生理的無害性及び簡単な後処理の利点を有する。

25 それというのは、使用された現像液から溶けた複  
写材料が酸性化及び引続く過渡により分離できる  
からである。

更に、アルカリ性溶液は、それで湿らされた金  
属担持材の表面を浄化するかもしくは大抵の場合  
30 に、むしろ親水性化する利点を有する。

アルカリ水溶液で現像されうる複写層は公知で  
ある。所望の特性は、一般にアルカリ水性媒体中  
で可溶であるか又は少なくとも膨潤しうる結合剤  
の添加により達成される。このためには、主とし  
35 て、カルボン酸一、無水カルボン酸一、フェノー  
ル性又はアルコール性ヒドロキシル基及び類似の  
水／アルカリ媒体中の溶解度を調節する基を有

## 3

するホモポリマー又はコポリマーを使用する。

この種の結合剤を基礎とする複写層は、(西ドイツ特許第1194707号参照)、一定の目的にとつて、例えばオフセット印刷版の製造のために、表面浄化されたアルミニウム担持材上で良好に作用を発揮する。

しかしながら、担持材としての他の金属例えばクロム、真ちゅう及び殊に銅の使用の際には、この種の層の付着性は不充分であり、即ち、現像時に非露光層も露光層も侵され、部分的に溶解除去される。

しかしながら、コポリマーの2成分系中での酸含量は、水/アルカリ性現像性及び最適現像剤抵抗に関する要求により決定される。従つて、コポリマーの自由な選択から明らかである自由度は、僅かであり、特に強度、弾性、認容性、粘着性等に関する層品質の最適化は不可能である。

この理由から、例えばスチロール及びメタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸又はマレイン酸半エステルからの共重合体(同じ目的のために西ドイツ特許出願公開公報第2205146号に記載されているように)は、同時に銅上の良好な付着性で、任意のフレキシブルな層の形成を許容しない。

これは、特に多メタル版、凸版、凹版、プリント配線及び成形部材エッチング用のエッチングザープカーン(Atzreservagen)の製造時に特に問題であることが判明した。

例えばエッチング剤はエッチング工程でエッチングリザープカーンの枠の下にも侵入して、いわゆるサイドエッチングも起り、この際、担持材ではや保護されないレジストカーンが生じること

に注意すべきである。このカーンは機械的に特に敏感であり、例えばスプレーエッチングの際にも容易に折られ、これにより、エッチング剤は再び担持材表面の新しい部分にまで達する。

前記の欠点は、例えばメタクリル酸メチル及びメタクリル酸、スチロール及びマレイン酸又はこれら誘導体からの共重合体で認められ、これら共重合体が高いガラス化温度( $T_g$ =低くても100℃)を有し、これが、露光した層に実際に高すぎるもろさを与える原因である。この高い $T_g$ は、例えばポリマーハンドブック(Polymer

## 4

Handbook, I. Brandrup及びE. H.

Immergut. Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1965年)中で定義され説明されている。

この欠点をフォトポリマー層に軟化剤を添加することにより阻止する試みをしたが、これによつては、層の付着性が一般に更に悪化される。更に、多量の低分子量モノマーを含有するフォトポリマー層が粘着傾向があり、従つて、加工が劣悪に可能であることが認められている。

特願昭47-3921号(特開昭48-45227号公報)の発明の目的物は、少なくとも1種の重合可能な化合物、少なくとも1種の光学反応開始剤、及び少なくとも1種のメタクリル酸と少なくとも1種のメタクリル酸アルキル(この際、これ又はメタクリル酸アルキルの少なくとも1種は、炭素原子数4~15のアルキル基を有する)とからの共重合体を含有する光重合可能な複写材料である。

メタクリル酸、メタクリル酸-メチル又は-エチル及びアルキル基中に4~15個の炭素原子を有するメタクリル酸アルキルからのテルポリマーが有利である。

充分に低いガラス化温度( $T_g=20^{\circ}\text{C}$ 以下)を有するモノマー構成単位より成るこの共重合体は、部分的に、銅及び他の金属上への極めて良好な付着性を有するが、液体フォトモノマーに関する中程度の吸収性を有するだけである。例えば、メタクリル酸とアルキル基中に4個より多い炭素原子を有するメタクリル酸アルキルとよりなる銅上に極めて良好に付着する共重合体を用いて、非粘着性で、充分に高いモノマー濃度で充分に感光性のレジスト層を形成することは成功していない。このような処方のもう1つの欠点は、冷間流れによる不十分な形状安定性であり、これは、端部例えば貫通接続回路の製造の際の穿孔縁部で、及び貯蔵及び加工の際に、印刷個所でのレジスト層の障害性のにじみ現象をもたらす。

本発明の目的は、原発明の複写材料の利点殊にアルカリ水性現象可能性、可撓性、エッチング及び電解抵抗及び露光状態での金属上への良好な付着性を有し、付加的に、粘着性を有せず、非露光状態での低下された冷間流れを有する光重合可能な複写材料を得ることであつた。

5

本発明による複写材料は、それが結合剤として (A)不飽和カルボン酸、(B)アルキル基中の炭素原子数最低4のメタクリル酸アルキル及び(C)もう1種の(A)及び(B)と共重合可能なモノマー(そのホモポリマーは低くても80℃のガラス化温度を有する)より成る共重合体を含有することを特徴とする。

このテルポリマー中の成分(C)としては次の化合物が好適である：

スチロール又は置換されたスチロール例えばビニルトルオール、p-クロルスチロール、 $\alpha$ -クロルスチロール、 $\alpha$ -メチルスチロール、ビニルエチルベンゾール、o-メトキシスチロール及びm-ブロムスチロール、ビニルナフタリン又は置換されたビニルナフタリン、ビニルヘテロ環化合物例えばN-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルオキサゾール、ビニルシクロアルカン類例えばビニルシクロヘキサン、3,5-ジメチルビニルシクロヘキサン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸アリアル、メタクリル酸アルアルキル及び類似物。

有利な実施形式においては、本発明の複写材料は、中の成分(C)がスチロール、p-クロルスチロール、ビニルトルオール、ビニルシクロヘキサン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、メタクリル酸フェニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はメタクリル酸ベンジルであるテルポリマーを含有する。これらのうちスチロールが特に有利である。

当該ホモポリマーのガラス化温度は、低くても80℃、有利には低くても100℃であるべきである。

不飽和カルボン酸(A)として、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸又はマレイン酸もしくはイタコン酸又はこれらの半エステルを使用するのが有利である。

メタクリル酸アルキル(B)は、一般にアルキル基中に4~20個、特に6~12個の炭素原子を有する。

当該ホモポリマーは、有利に最高20℃のガラス化温度を有すべきである。

更に、この結合剤-共重合体は、成分(A)、(B)及び(C)と共に更に、これと共重合しうるメタクリル

6

酸アルキル(これは、アルキル基中で4個より少ないC-原子数を有してよい)を含有することができる。もちろんすべての成分(A)、(B)、(C)のうち、多数の代表的物質を含有していてもよい。

4個のモノマー構成単位からなる結合剤は例えば、一定の特性例えば複写材料の新しく開発した金属合金上への付着性の微調整が必要である際に有利である。

モノマー成分(A)を10~40重量%特に16~40重量%の濃度で、成分(B)を35~83重量%の濃度で、かつ成分(C)を1~35特に3~25重量%の濃度で使用する。

本発明の複写材料を用いて得られる複写層は、それが露光後に金属担持材上、殊に銅上への優れた付着性及び液体モノマーに対する優れた吸収性で、高い可撓性を有する点で優れている。この共重合体のもう1つの重要な利点は、モノマー(B)：モノマー(C)の濃度比の選択により、レジスト層の可撓性を調節することができ、即ち所望層の稠度を広範に決定することができる。成分(C)の濃度の選択により、大抵液状のフォトモノマーの高濃度の際の層の冷間流れを、60℃までの温度ででも、特に2層の間にサンドウィッチ状に包装されたレジスト層をロール状で乾燥レジストフィルムとして貯蔵し、搬送する際にも、レジスト層の障害性のにじみ現象が生じない程度まで減少させることができる。

モノマー(B)及び(C)は、それらの相対的濃度で相互に共重合体中で変動性であるが、モノマー(A)特にメタクリル酸の濃度は、水/アルカリ媒体中でのできるだけ迅速な現像性及び該現像剤混合物中のできるだけ大きい現像剤抵抗に関する要求により決定される。共重合体中のカルボキシル基の最も好適な濃度としては、約50~最大250有利に120~210の酸価が判明しており、これは、例えば約10~40重量%のメタクリル酸含分に相当する。しかしながら好適な範囲は、種々異なる結合剤とついでいくらか異なり、モノマー(A)の性質に依るだけでなく、モノマー(B)及び(C)の種類及び濃度割合にも依る。更に、平均分子量及び分子量の非単一性は、コポリマー中の選択すべき最適COOH濃度に特定の影響を及ぼす。最適平均分子量は、20000~200000であり、このコポリマー結合剤の酸価は、コポリマーの平均分子量

7

が高い程高く選択される。

比較的高い分子量で酸価を比較的低く保つべき際には、現像すべき複写層に対する作用を容易にするために、現像剤に水と混じる有機溶剤及び／又は湿潤剤を少量添加することが推奨される。

複写材料を、殊に乾燥レジストフィルム（これはエッチング及び電鍍ーリザーブとして使用する）でのフォトレジスト材料の製造のために有利に使用する際に、硬化されたエッチングリザーブのカーンは、優れたエッチング強度及びこのために慣用の担持材上への付着性で優れている。付着性は、殊に銅表面に対して重要であり、例えばプリント配線、多メタル版及び凹版印刷版の製造に使用され、ここで、フォトリソマー層の付着性は、従来特別な問題であり、付着助剤を添加すべきであつた。本発明の複写材料を用いて得られる層の付着性は、他の金属担持材例えばクロム、真ちゆう、亜鉛及び銅に対しても非常に良好である。

本発明の複写材料から得られるエッチングリザーブのアンダーカットの際に、抵抗性でフレキシブルなレジストカーンが生じ、これは、エッチング溶液のスプレー時に、高いスプレー圧でも折れない。露光したレジスト層のこの可撓性は、新規結合剤においては、他の公知の結合剤のようには非露光状態の層の柔軟性及び冷間流れに直結しておらず、むしろ、特にこの層が非露光状態でも充分な形状安定性を有することが特に有利に認められる。

しかしながら、複写層のこの可撓性は、エッチングの際のみならず、他の使用目的でも、例えばオフセット又は凸版印刷版の製造の際にも有利である。それというのは、印刷版を挽める際にはもろい層中では容易に毛様亀裂が生じうるからである。

本発明の複写材料は、公知方法で溶液又は分散液として使用に供され、これらは、消費者により殊にエッチング保護層の製造のために使用される。本発明の複写材料の有利な用途は、乾燥レジストフィルムであり、これは、中間担持材上にある乾燥した熱可塑性フォトレジスト層からなり、これは使用者によりエッチングすべき又は、画像に応じて電鍍されるべきベース上に貼布され、次いで露光され、中間担持材（これは大抵プラスチック

8

シートよりなる）の引きはがしの後に現像される。

本発明による複写材料は、この使用形式にとつて特に好適である。しかしながらこれは、適当な担持材、例えばアルミニウム又は亜鉛上のプレセンシタイズされた複写材料の形でオフセット版は凸版の工業的な光学的製造のために使用できる。更にこれは、レリーフ像、スクリーン印刷ステンシル、色テストシート及び類似物の製造に好適である。

本発明の複写材料は主として、モノマー、光学反応開始剤及び前記結合剤よりなるが、これはなお一連の他の添加物例えば複写材料の熱的重合を減少させるための安定剤、水素供与体、感光調節剤、染料及び顔料、未着色顔料、色形成剤及び指示薬を含有してよい。

しかしながら、これら添加物は、特に開始工程に必要な化学線の過剰量を吸収すべきではない。

光学反応開始剤としては次の多数の物質が好適である：例えば、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、多核キノン類、例えば2-エチルアントラキノ、アクリジン誘導体例えば9-フェニルアクリジン、9-p-メトキシフェニルアクリジン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズ(a)アクリジン、フェナジン誘導体例えば9, 10-ジメチルベンズ(a)フェナジン、9-メチルベンズ(a)-フェナジン、10-メトキシベンズ(a)フェナジン、キノキサリン誘導体例えば6, 4, 4'-トリメトキシ-2, 3-ジフェニルキノキサリン、4, 4'-ジメトキシ-2, 3-ジフェニル-5-アザキノキサリン、キナゾリン誘導体、種々のケトンの合成混合物、染料/レドックス系、チオピリリウム塩及びその他類似物。

本発明による複写材料に好適な光重合可能なモノマーは公知であり、例えば米国特許第2760863条及び同第3060023号明細書に記載されている。

有利な例は、アクリル及びメタクリル酸エステル例えばトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリット及び多価の脂環式アルコールのジグリセリンジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、アクリレート及びメタクリレートである。特に、ジオソシアネートと多価アルコールの部分エステルとの反応生成物を有利に使用することができる。こ

9

の種のモノマーは、西ドイツ特許出願公開公報第2064079号に記載されている。一般に、メタクリレートはアクリレートに比べて有利である。

水素供与体としては、主として脂肪族ポリエテルが使用される。場合によつては、この機能は、5結合剤又は重合可能なモノマー（これらが活性水素原子を有する場合には）から引受けられうる。

この複写材料は、本発明で使用される共重合体と共に、少量の他の結合剤例えばアルカリ水中に不溶のものをも含有してよい。もちろんこ  
10で、この種の添加物によつて、前記共重合体により得られる利点をそこなわないように注意すべきである。

本発明の複写材料を用いて製造される複写材料用の担持材としては、例えばアルミニウム、銅、  
15亜鉛、銅又はプラスチック例えばポリエチレンテレフタレート又は酢酸セルロース製のシート又はスクリーンが好適である。担持材表面は、層の付着性を適正に調節するかもしくは複写層の化学線領域での担持材の反射能を抑制（ハレーション防止）  
20するために、化学的又は機械的に前処理することができる。

本発明の複写材料を用いて感光性材料を製造することは公知方法で行なう。例えば、これを溶剤中に入れ、この溶液もしくは分散液を、注型ス  
25レー、浸漬、ローラでの塗布等によりフィルムとして準備した担持材上に施し、引続き乾燥させる。厚い層（例えば250 $\mu$ 及びそれ以上）は、押出し又は圧縮成形により自己保持性シートとして製造でき、次いでこれを担持材上にラミネート  
30する。

複写層を公知方法で露光しかつ現像させる。現像剤としては、有利に、アルカリ水溶液例えば磷酸アルカリ、ホウ酸アルカリ又は珪酸アルカリの水溶液が好適であり、場合によりこれらに、少量  
35の湿潤剤及び／又は水と混ざりうる有機溶剤が加えられていてよい。アルカリとしては、更に特別な場合には緩衝されていてよい脂肪族アミンの水溶液が好適である。

本発明の複写材料は、前記のように、種々の用途で使用できる。特に有利に、これは、直接又は乾燥レジストフィルムの形でリザーブカーン即ち  
40エッチング保護層もしくは電鍍リザーブを金属担持材例えば銅上に製造するために使用され、これ

10

は、特にプリント配線、凹版及び多メタルオフセット版の製造のために使用される。露光した層部材の注目すべき優れた付着性及び可撓性は、特に有利であると判明した。

次に実施例につき本発明の複写材料の個々の実施形式を説明する。他にことわりのないかぎり、百分率及び量比は重量単位である。容量部(Vol.)として1mlを選択する際に重量部(Gt)は1gであるとする。共重合体中のモノマーの重量分は、重合の際に使用した量である。

## 例 1

|  |          |
|--|----------|
| メタクリル酸50重量部、2-エチルヘキシルメタクリレート10重量部及びアクリロニトリル15重量部からの共重合体                                | 5.6重量部   |
| 2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート1モルとヒドロキシエチルメタクリレート2モルとの反応により得たモノマー(西ドイツ特許出願公開公報第2064079号例1) | 5.6重量部   |
| 9-フェニルアクリジン  | 0.2重量部   |
| トリエチレングリコールジメタクリレート  | 0.15重量部  |
| ミヒラーのケトン   | 0.015重量部 |
| 及び2,4-ジニトロ-6-クロロ-2'-アセタミド-5'-メトキシ-4'-( $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\beta$ -シアノエチル)-アミノ-アゾベンゾール | 0.06重量部  |
| をメチルエチルケトン   | 13重量部    |
| 及びエチレングリコールモノエチルエーテル   | 40重量部    |

中に溶かした溶液を、25 $\mu$ 厚さの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートシート上に振りとはし塗布し、100℃で2分間乾燥させる。この層厚は18 $\mu$ である。この層そのものは、フレキシブルであり、室温で粘着性のない表面を有する。

この材料は、この形で乾燥レジストフィルムとして使用されうる。これに、ジェネラル・ビンディング・コーポレーション社(General Binding Corporation USA)製のラミネーター9LD型を用いて、115~130℃で35 $\mu$ の厚さの銅シートの貼布されたフェノプラスチック質板上にラミネートし、クリムシュ・ウント・コーポレーション社(Klimsch und Co. Fran-

11

kfurt 在)のキセノン複写機 Z. 8 W型を用いて灯-複写枠間距離 80cmで10~30秒間露光する。オリジナルとして、ハイデンハイン社 (Firma Heidenhain Traunreut 在)の罫巾 4mm~5μの格子テストプレートを用いる。露光の後にポリエステル担持材を引きはがし、複写層を次の組成を有するアルカリ水性現像剤で現像する:

水 1000重量部、メタ珪酸ナトリウム・9水和物 15.0重量部、ポリグリコール 6000 3重量部、レブリン酸 0.6重量部、水酸化ストロンチウム・8水和物 0.3重量部。現像は、ワイプ (60~100秒)によるか又はデュ・ポン社 (Firma Du Pont) のスプレー装置プロセッソール A24 型 (Typ Processor A24) を用いるスプレーにより行なう。次いで水で洗う。

優れた緑部明瞭性及びオリジナルに忠実な線寸法を有するレジスト線が得られ、この際、50μまでの幅の線は正確に模写されうる。

このレジストは、塩化鉄(III)溶液 (42℃、4g Be)用のエツチングリザーブとして使用される。ヘムカット社 (Firma Chemcut Solingen 在)のスプレーエツチング装置 412 G型を使用する際に、スプレーエツチング時間 45秒が必要である。

前記のポリマーの結合剤の代りに、メタクリル酸、メタクリル酸デシル及び1-ビニルナフタリン (50:90:15 Gt) からのテルポリマー又はメタクリル酸、メタクリル酸デシル及びp-クロルスチロール (45:80:25 Gt) からのテルポリマー、メタクリル酸、n-ヘキシルメタクリレート及び1-ビニルナフタリン (40:75:15 Gt) からのテルポリマー又はメタクリル酸、n-ヘキシルメタクリレート及びアクリロニトリル (95:175:50 Gt) からのテルポリマー同量を使用することもできる。いずれの場合にも、前記の操作工程を保持する際に、露光及び現像の後に優れた付着性で緑部明瞭なエツチング及び電鍍マスクが得られる。

## 例 2

メタクリル酸、n-ヘキシルメタクリレート及びアクリロニトリル (95:175:50 Gt) からのテルポリマー

5.6重量部

1,1,1-トリメチロールエタナートリアクリレート

5.6重量部

12

9-フェニルアクリジン 0.085重量部  
例1に記載の青色アゾ染料 0.10重量部  
及びエチレングリコールモノエチルエーテル 40重量部

から被覆溶液 I を製造し、電解的に粗面化され、陽極化により硬化されたアルミニウム担持材 (その酸化物層は 3g/m<sup>2</sup>である) 上に振りとはし塗布し、乾燥させる。層重量は、3.5g/m<sup>2</sup>である。

この層上に次の組成:

K値 8 及び未鹼化アセチル基 12%を有する部分鹼化されたポリビニルアルコール 5.6重量部

K値 4 及び未鹼化アセチル基 12%を有する部分鹼化されたポリビニルアルコール 1.9重量部

エトキシ化されたヤシ油アルコールからの湿潤化剤 0.75重量部

及び脱イオン化された水 92.4重量部

からなる溶液 II を酸素バリア層として振りとはし塗布し、乾燥させる。この第2の層は、層重量 5.0g/m<sup>2</sup>を有する。次いでこの平板を、21段のハーフトーンくさび (その密度範囲 0.05~3.05で密度増加度 0.15であり、60及び120の線一及び点一ラストである) よりなる組合せネガオリジナルの下で露光し、例1に記載の現像液を用いて、1分のワイプにより現像する。次いで1%磷酸で定着させ、最後に黒色脂性インキで着色する。前記の段くさびの7段が完全に露光されている。こうして得た印刷版は直接オフセット印刷に使用可能である。

前記例で用いた結合剤の代りに、メタクリル酸 45重量部、メタクリル酸デシル 80重量部及びN-1-ブチルアクリルアミド 25重量部からのテルポリマー同量を使用することもできる。同じ操作段階を保持する際に完全に露光された7段のくさびを有する印刷するオフセット印刷版が得られる。

## 例 3

メタクリル酸 45重量部、メタクリル酸デシル 80重量部及びp-クロルスチロール 25重量部からのテルポリマー

5.6重量部

2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート 1モルとヒド

## 13

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| ロキシエチルメタクリレート2モ<br>ルとの反応により得たモノマー | 5.6重量部   |
| 9-フェニルアクリジン                       | 0.085重量部 |
| 例1と同じ青色アゾ染料                       | 0.10重量部  |
| 及びエチレングリコールモノエチ<br>ルエーテル          | 40重量部    |

から被覆溶液を製造し、電解粗面化された酸化物  
3 g/m<sup>2</sup>を有するアルミニウム担持材上に振りと  
ばし塗布し、乾燥させる。層重量は3.5 g/m<sup>2</sup>で  
ある。その後、この複写層を例2に記載の溶液Ⅱ  
で被覆する。

この酸素不透過性被覆の重量は乾燥後に5.0 g  
/m<sup>2</sup>である。

例2に記載の操作工程に従うと、硬化された  
8段のくさびを有するオフセット印刷版が得られ  
る。この同じ被覆溶液は、乾燥レジストフィルム  
の製造のために使用できる。このために、例1と  
同じ溶液を25 μの厚さのポリエチレンテレフタ  
レートシート上に12 g/m<sup>2</sup>の層重量で施し、  
例1の記載と同様に銅電導板上に塗布し、露光し、  
現像する。露光時間は、約10秒である。少なく  
とも30本/mmの解像力と同時に良好な縁部明瞭  
性を有する、良好な付着性でフレキシブルかつ極  
めて現像剤抵抗性のエッチングリザーブが得られ  
る。

## 例 4

メタクリル酸30重量部、n-ヘ  
キシルメタクリレート60重量部  
及びスチロール10重量部からの  
共重合体

6.5重量部 30

2,2,4-トリメチル-ヘキサ  
メチレンジイソシアネート1モル  
とヒドロキシエチルメタクリレ  
ート2モルとの反応により得られる  
モノマー

5.6重量部

トリエチレングリコールジメタ  
クリレート

0.15重量部 35

9-フェニルアクリジン

0.2重量部

ミヒラーのケトン

0.015重量部

例1と同じ青色アゾ染料

0.06重量部 40

をメチルエチルケトン

15.0重量部

中に溶かした溶液を例1の記載と同様にして25  
μ厚さのポリエステルシート上に振りとばし塗布

## 14

する。層厚は乾燥後に18 μである。貼布もしくは  
は露光(15秒)に関して例1に記載の操作工程  
と同様に行ない、引続き0.40重量%の炭酸ナト  
リウム溶液で(90秒)現像すると、優れた化学  
的抵抗を有するエッチング-及び電鍍-マスクが  
得られる。ヘムカッ社製の例1に記載の装置を  
用いて塩化鉄(Ⅲ)溶液(42°Be及び42°C)中で  
エッチングする際に帯状導体は縁部明瞭であり、  
スプレー圧に対して抵抗性である。

乾燥レジストフィルムを電鍍マスクとして使用  
する場合は、ポジオリジナルの下で露光する点で  
のみ操作工程が異なる。

その後、差当り、シュレッター社(Firma  
Schlötter, Geislingen/steige在)のピ  
ロ磷酸銅-浴中で、電流密度4 A/dm<sup>2</sup>、50°C  
及びpH 8で、電解時間10分、引続きプラズベ  
ルグ社(Firma Blasberg, Solingen在)の金  
浴アウトロネツクスN型(AutroneX N)中で電  
解し、この際導電板を0.6 A/dm<sup>2</sup>及び20°C、  
pH3.5~4.0で10分間浴中に放置する。

もう1つの他の実施形式では、まず酸性銅浴中  
で即ち、シュレッター社の微細粒子-銅プラスチ  
ック浴(Feinkorn-Kupferplastikbad)中  
で、電流密度2 A/dm<sup>2</sup>、浴温20°Cで30分間、  
かつこれに引続き、シュレッター社のニツケル浴  
ノルマ(Norma)中で、電流密度4 A/dm<sup>2</sup>、50  
°C、pH3.5~4.5で5分間、かつ最後に、プラズ  
ベルグ社の金浴アウトロネツクスN中で電流密度  
0.6 A/dm<sup>2</sup>、浴温20°C、pH3.5~4.0で15  
分間電気分解する。種々の電解浴に対する乾燥レ  
ジストの顕著な抵抗が優れている。

前記方法で得た導電板の40°Cでの4%NaOH  
溶液での除層の後に、電解により付加された帯状  
導体の間になお存在する銅分をエッチング除去す  
る。こうして得た高価なプリント配線は、特に帯  
状導体の縁部明瞭な垂直な構成で優れている。更  
に、高い解像力に基づき、非常に高い帯状導体密  
度が可能である。それというのは、帯状導体は  
50 μの線幅以下まで達成可能であるからであ  
る。

## 例 5

メタクリル酸10.8重量部、n-  
ヘキシルメタクリレート46.2重  
量部及びN-ビニルカルバゾール  
23重量部からの共重合体

6.5重量部



## 15

2, 2, 4-トリメチルーヘキサ  
メチレンジイソシアネート1モル  
とヒドロキシエチルメタクリレ  
ート2モルとの反応により得られた  
モノマー 5.6重量部

トリエチレングリコールジメタ  
クリレート 0.15重量部

9-フェニルアクリジン 0.2重量部

ミヒラーのケトン 0.015重量部

例1と同じ青色アゾ染料 0.06重量部

をメチルエチルケトン 15.0重量部

中に溶かして得た溶液を例1の記載と同様にして  
18  $\mu$ の乾燥レジストフィルムに加工し、浄化し  
た銅-導体板上に130℃で貼布する。 15

露光：例1と同様にして15秒

現像：スプレー現像装置プロセッサーA24

(デユ・ポン社製)中、0.4%炭酸ナトリウ  
ム溶液で4分。

プリント配線への引続く加工は、例4に記載の条  
件と同じ。 20

## 例 6

メタクリル酸95重量部、n-ヘ  
キシルメタクリレート175重量  
部及びアクリロニトリル50重量  
部からの共重合体 6.5重量部 25

2, 2, 4-トリメチルーヘキサ  
メチレンジイソシアネート1モル  
とヒドロキシエチルメタクリレ  
ート2モルとの反応により得たモノ  
マー 5.6重量部

9-フェニルアクリジン 0.125重量部 30

トリエチレングリコールジメタ  
クリレート 0.15重量部

例1に記載の染料 0.03重量部

をメチルエチルケトン 15容量部 35

中に溶かして得た溶液を、例2に記載の5 g/m<sup>2</sup>  
の層重量の溶液Ⅱで代えたポリエステルシート上  
に振りとはし塗布し、乾燥させる。感光性複写層  
の層重量は42 g/m<sup>2</sup>である。 40

レジスト層を例1と同様に、浄化した銅導体版  
上に130℃で貼布する。ポリエステルシートを  
引きはがした後に、薄いポリビニルアルコール中  
間層がレジスト上に残り、酸素を透過しないバリ

## 16

アの機能を満足する。

露光：例1に記載の露光装置を用いて15秒

現像：2分間揺動し、例1に記載の現像剤溶液で  
軽くワイプする。

5 得られたエツチングーもしくは電鍍ーマスクは  
化学薬品に対して優れた抵抗を示す。

乾燥レジストフィルムは、この厚さでプリント  
配線の製造にも好適であり、この際、直径2mmま  
での穿孔は被覆されうる。

## 10 例 7

a) メタクリル酸50重量部、n-  
ヘキシルメタクリレート95重  
量部及びp-クロルスチロール  
11.7重量部からの共重合体 5.6重量部

2, 2, 4-トリメチルーヘキサ  
メチレンジイソシアネート1  
モルとヒドロキシエチルメタク  
リレート2モルとの反応で得た  
モノマー 5.6重量部

9-フェニルアクリジン 0.2重量部

トリエチレングリコールジメタ  
クリレート 0.15重量部

ミヒラーのケトン 0.015重量部

例1と同じアゾ染料 0.06重量部

をエチレングリコールモノエチル  
エーテル 2.0重量部

中に溶かして得た溶液を、2軸延伸した25  $\mu$   
厚さのポリエチレンテレフタレートシート上に  
振りとはし塗布し、100℃で乾燥させる。層  
重量は25 g/m<sup>2</sup>である。乾燥レジストフィル  
ムはフレキシブルで、その表面は粘着性がない。  
引続く操作は、例1及び例5の記載と同様に行  
なう。

露光：例1と同じキセノン複写装置25秒

現像：例1に記載の現像剤溶液中で120秒  
揺動しかつ軽くワイプする。

銅上は良好に付着性の現像剤一、エツチングー及  
び電解一抵抗性のリザーブのカーンが得られる。

例7a)で用いた共重合体の代りに、次のも  
のも使用できる：

b) メタクリル酸45重量部、2  
-エチルヘキシルメタクリレ  
ート100重量部及びアクリ  
ロニトリル7.5重量部からの  
共重合体 5.6重量部

17

- c) メタクリル酸 5.0 重量部、 $n$ -ヘキシルメタクリレート 100 重量部及び 1-ビニルナフタン 1.0 重量部からの共重合体 5.6 重量部  
これらの共重合体を用いて製造した乾燥レジストフィルムは、優れた付着性のエッチング剤及び電鍍ーリザーブを生じる。

## 例 8

- a) 2-エチルヘキシルメタクリレート 1.75 重量部、アクリロニトリル 3.0 重量部、エチルメタクリレート 2.0 重量部及びメタクリル酸 9.5 重量部からの共重合体 5.6 重量部  
2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 1 モルとヒドロキシエチルメタクリレート 2 モルとの反応により得られたモノマー 5.6 重量部  
トリエチレングリコールジメタクリレート 0.15 重量部  
9-フェニルアクリジン 0.2 重量部  
ミヒラーのケトン 0.015 重量部  
例 1 と同じ青色アゾ染料 0.06 重量部  
をエチレングリコールモノエチルエーテル 2.0 重量部  
及びメチルエチルケトン 12.5 重量部

中に溶かして得た溶液を例 1 の記載と同様に、ポリエステルシート上に振りとはし塗布する。乾燥後に  $3.0 \text{ g/m}^2$  の層重量が得られる。引き続き、例 1 に記載と同様に  $140^\circ\text{C}$  で貼布し、20 秒露光し現像すると、非常に良好な化学抵抗、高い解像力及び縁部明瞭性のレジスト線を有するエッチング剤もしくは電鍍ーマスクが得られる、

a) に記載の共重合体の代りに、同量の

- b) エチレンヘキシルメタクリレート 1.75 重量部、アクリロニトリル 3.0 重量部、エチルアクリレート 2.0 重量部及びメタクリル酸 9.5 重量部からの共重合体 35  
を用いると、フレキシブルで銅上に良好に付着する乾燥レジストフィルムが得られ、これは、 $2.8 \text{ g/m}^2$  の層重量で電鍍法 (例 4 参照) でのプリント配線の製造に非常に好適である。

## 例 9

$n$ -ヘキシルメタクリレート 57.7 重量部、スチロール 1.3 重量部  
メチルメタクリレート 1.0 重量部

18

及びメタクリル酸 2.1 重量部からのポリマー (酸価 130) のメチルエチルケトン中の 30.6% 溶液 32.7 重量部

例 1 に記載のモノマー 5.6 重量部

トリエチレングリコールジメタクリレート 0.15 重量部

9-フェニルアクリジン 0.2 重量部

ミヒラーのケトン 0.018 重量部

10

からの溶液を更にメチルエチルケトン 1.0 容量部添加の後に、例 1 の記載と同様にポリエステルシート上に振りとはし塗布する。乾燥 ( $100^\circ\text{C}$  で 5 分) 後に、 $3.0 \text{ g/m}^2$  の層重量が得られる。レジストフィルムをダイナヘムラミナトーア 25 型 (Dynachem-Laminator, Typ 25) を用いて  $115 \sim 130^\circ\text{C}$  で  $3.5 \mu$  厚さの銅シート上に貼布したフェノプラスチック層物質板上に施す。

15

次いで、例 1 の記載と同様に、格子試験オリジナルの下で 20 秒間露光する。

20

重合しなかつた領域を 1% メタ珪酸ナトリウム・9 水和物溶液で約 90~100 秒間現像させる。

硬化したレジスト層は、優れた電気抵抗を有し、従つて、例 4 の記載と同様に、アルカリ性ピロ燐酸銅浴もシュレッター社の酸性微細粒子-銅プラスチック浴も電鍍法のために使用することができる。

## 例 10

メタクリル酸 2.0 重量部、スチロール 1.3 重量部及び  $n$ -ブチルメタクリレート 6.8 重量部からの共重合体 6.4 重量部

例 1 に記載のモノマー 3.6 重量部

9-フェニルアクリジン 0.13 重量部

35

ミヒラーのケトン 0.01 重量部

トリエチレングリコールジメタクリレート 0.1 重量部

例 1 に記載の染料 0.03 重量部

及びメチルエチルケトン 15.0 重量部

からの溶液を、例 1 の記載と同様に  $2.8 \mu$  厚さの乾燥レジストフィルムに加工し、浄化した銅導体板上に  $130^\circ\text{C}$  で貼布する。

露光：例 1 と同様にして 30 秒

19

現像：スプレー現像装置プロセッソールA 2 4

(デユ・ボン社製)中、1%メタノールアミン溶液を用いて90秒

更にプリント配線に加工するのは、例4に記載の条件と同じ。

次に本発明の実施の態様及び関連事項を列記する：

- (1) モノマー(A)は、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸又はマレイン酸もしくはイタコン酸又はそれらの半エステルである、特許請求の範囲の複写材料。
- (2) 不飽和カルボン酸(A)は、メタクリル酸である、前記(1)項記載の複写材料。
- (3) 使用メタクリル酸アルキル(B)は、アルキル基中に4～20個の炭素原子を含有する、特許請求の範囲記載の複写材料。
- (4) モノマー成分(C)は、スチロール、p-クロルスチロール、ビニルトルオール、ビニルナフタリン、ビニルカルバゾール、ビニルシクロヘキサン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N

20

ーアルキルアクリルアミド、フェニルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル又はベンジルメタクリレートである。特許請求の範囲記載の複写材料。

- 5 (5) 当該ホモポリマーが低くても100℃のガラス化温度を有するモノマー成分(C)を選択する、特許請求の範囲又は前記(4)項記載の複写材料。
- (6) モノマー成分(C)はスチロールである、前記(5)項記載の複写材料。
- 10 (7) 成分(A)は、10～40重量%の濃度で、成分(B)は35～83重量%の濃度で、かつ成分(C)は少なくとも1重量%から最高35重量%の濃度で存在する、特許請求の範囲記載の複写材料。
- (8) 複写材料は、固体の感光層として金属担持材上に存在する。特許請求の範囲記載の複写材料。
- 15 (9) 担持材は銅より成っている、前記(8)項記載の複写材料。
- (10) 複写材料は、固体の転写可能な感光層としてプラスチックシート製の中間層上に存在する、特許請求の範囲記載の複写材料。
- 20